



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002256478 A**(43) Date of publication of application: **11.09.02**

(51) Int. Cl. **C25D 5/18**
C25D 3/38
C25D 3/54
C25D 5/10
C25D 7/00
C25D 21/12
H01L 31/04

(21) Application number: **2001059804**(22) Date of filing: **05.03.01**(71) Applicant: **SHINKO ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAMURA KENJI**
WAKABAYASHI SHINICHI

(54) **METHOD FOR MANUFACTURING Cu-In
 LAMINATING FILM**

(57) Abstract:

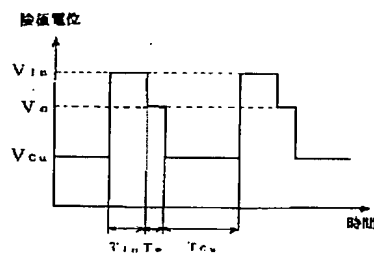
PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent redissolution of indium when manufacturing a Cu-In laminating film by electrolytic plating, which comprises alternately a Cu layer and an In layer formed on the surface to be plated of an object to be plated, and which is used for a solar battery.

SOLUTION: This method is characterized by using a plating bath which includes an indium compound for supplying indium ions, a copper compound for supplying copper ions, a citric acid compound, and an indium compound of a quantity which can form the In layer substantially consisting of indium, as the plating bath; by plating the above object to be plated, while alternately applying a potential V_{In} at which the above indium ion precipitates by reduction, and a potential V_{Cu} at which the above copper ion precipitates by reduction, with pulse-like waveform; and by holding the potential at the potential (V_0) in which copper can be deposited without dissolution of indium deposited on the above surface to be plated, on the way of moving it from

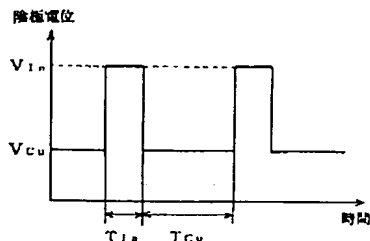
the potential V_{In} to the potential V_{Cu} .

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(a)



(b)



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-256478

(P 2002-256478A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002. 9. 11)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 2 5 D	5/18	C 2 5 D	5/18
	3/38		3/38
	3/54		3/54
	5/10		5/10
	7/00		7/00
審査請求	未請求	請求項の数 3	OL
			Y
			(全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-59804 (P2001-59804)

(22) 出願日 平成13年3月5日 (2001. 3. 5)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年11月9日～10日 社団法人エレクトロニクス実装学会 (J I E P) 主催の「ME S 2000 第10回マイクロエレクトロニクスシンポジウム」において文書をもって発表

(71) 出願人 000190688

新光電気工業株式会社

長野県長野市大字栗田字舎利田711番地

(72) 発明者 中村 健次

長野県長野市大字栗田字舎利田711番地

新光電気工業株式会社内

(72) 発明者 若林 信一

長野県長野市大字栗田字舎利田711番地

新光電気工業株式会社内

(74) 代理人 100077621

弁理士 綿貫 隆夫 (外1名)

最終頁に続く

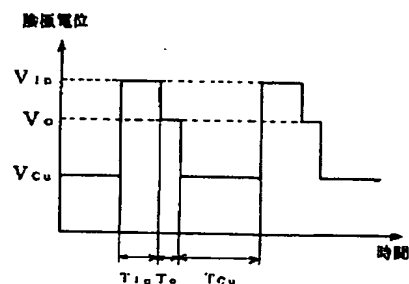
(54) 【発明の名称】 Cu-In 積層膜の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

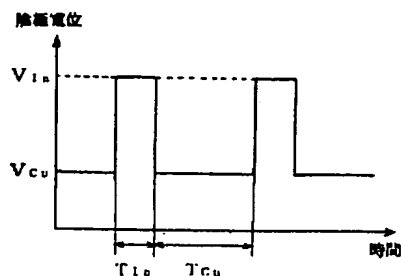
【課題】 めっき対象物の被めっき面に、Cu層とIn層とが交互に形成されて成るCu-In積層膜は太陽電池に使用されているが、これを電解めっきによって製造する際に、インジウムの再溶出を防止する。

【解決手段】 めっき浴として、インジウムイオンを供給するインジウム化合物、銅イオンを供給する銅化合物及びクエン酸化合物が配合され、且つ実質的にインジウムから成るIn層を形成し得る量のインジウム化合物が配合されているめっき浴を用い、前記めっき対象物に、前記インジウムイオンが還元して析出する電位 V_{In} と、銅イオンが還元して析出する電位 V_{Cu} とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを施し、電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、前記被めっき面に析出したインジウムが溶出することなく銅が析出し得る電位 (V_o) に一旦保持した後、電位 V_{Cu} に移行することを特徴とする。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 めっき対象物の被めっき面に、Cu 層と In 層とが交互に形成されて成る Cu-In 積層膜を電解めっきによって製造する際に、

該めっき対象物に電解めっきを施すめっき浴として、インジウムイオンを供給するインジウム化合物、銅イオンを供給する銅化合物及びクエン酸化合物が配合され、且つ実質的にインジウムから成る In 層を形成し得る量のインジウム化合物が配合されているめっき浴を用い、前記めっき対象物に、前記インジウムイオンが還元して析出する電位 V_{In} と、銅イオンが還元して析出する電位 V_{Cu} とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを施し、

前記電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、前記被めっき面に析出したインジウムが溶出することなく銅が析出し得る電位に一旦保持した後、電位 V_{Cu} に移行することを特徴とする Cu-In 積層膜の製造方法。

【請求項 2】 めっき対象物に対する電位 V_{In} と電位 V_{Cu} とのパルス状の印加を、被めっき面に二層以上の Cu 層と In 層とが形成されるように二回以上繰り返す請求項 1 記載の Cu-In 積層膜の製造方法。

【請求項 3】 めっき対象物に対する電位 V_{In} 及び／又は電位 V_{Cu} の印加時間を、被めっき面に形成された複数層の Cu 層と In 層との両層又は一方の層の層厚が一方方向に傾斜して形成されるように調整する請求項 1 又は請求項 2 記載の Cu-In 積層膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は Cu-In 積層膜の製造方法に関し、更に詳細にはめっき対象物の被めっき面に、Cu 層と In 層とが交互に形成されて成る Cu-In 積層膜を電解めっきによって製造する Cu-In 積層膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽電池には、pn 接合の光吸収層を有する化合物半導体太陽電池がある。かかる化合物半導体太陽電池は、図 9 に示す方法で製造できる。まず、ガラス基板 100 の一面側に、モリブデン層 102 から成る電極膜を蒸着又はスパッタリングで形成した後、In 層 103 を室温下での蒸着によって形成し、更に In 層 103 上に Cu 層 105 を室温下での蒸着によって形成する〔図 9 (a) の工程〕。この In 層 103 と Cu 層 105 とから成る金属膜を、硫化水素雰囲気中で加熱処理する硫化処理を施して $CuInS_2$ の p 形半導体層 104 とした後、p 形半導体層 104 に生成された硫化物 (Cu_xS_y) 等の不純物を取り除き p 形半導体層 104 の特性を適正化して安定した特性とすべく、KCN が 5 ～ 10 重量% 含有された KCN 溶液によって p 形半導体層 104 の表面を洗浄する KCN 処理を施す〔図 9

(b) の工程〕。更に、p 形半導体層 104 上には、化

学的溶液析出法により n 形半導体層 106 を形成し〔図 9 (c) の工程〕、更に n 形半導体層 106 上にスパッタリングにより $ZnO:Al$ 又は In_2O_3 から成る透明電極 108 を形成する〔図 9 (d) の工程〕。その後、透明電極 108 上に、アルミニウムから成る櫛形電極を形成した後、モリブデン層 102 上に電極端子を形成することによって pn 接合の光吸収層を具備する化合物半導体太陽電池を得ることができる。

【0003】図 9 に示す太陽電池を製造する工程のうち、図 9 (a) の工程では、In 層 103 と Cu 層 105 とを蒸着によって形成しているが、設備が比較的簡単な電解めっきによって両層を形成できるならば、太陽電池の製造コストの低減を期待できる。しかしながら、インジウムめっき用のめっき槽と銅めっき用のめっき槽とを準備し、In 層 103 を形成する電解めっきと Cu 層 105 を形成する電解めっきとを交互に施すめっき方法では、工程が複雑化する。一方、インジウムイオンが還元されてインジウムが工業的速度で析出する In 析出電位は、銅イオンが還元されて銅が工業的速度で析出する Cu 析出電位よりも負側に大きく離れている。このため、インジウムイオンと銅イオンとが混在しているめっき浴を用い、インジウムイオンが還元して析出する電位 V_{In} で In 層を形成した後、銅イオンが還元して析出する電位 V_{Cu} で Cu 層を形成することによって、一つのめっき浴で In 層と Cu 層とが積層された Cu-In 積層膜を形成し得る。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この様に、In 層と Cu 層とが積層された Cu-In 積層膜を一つのめっき浴で形成できれば、各層を形成する専用めっき浴を準備する場合に比較して、その工程を著しく簡略化できる。しかしながら、本発明者等が、インジウムイオンと銅イオンとが混在しているめっき浴を用い、電位 V_{In} で In 層を形成した後、電位 V_{Cu} で Cu 層を形成することを試みたと、電位 V_{Cu} で Cu 層を形成する際に、In 層を形成するインジウムが再溶出し、In 層が不連続層となり易いことが判明した。そこで、本発明の課題は、インジウムイオンと銅イオンとが混在しているめっき浴を用い、電位 V_{In} で In 層を形成した後、電位 V_{Cu} で Cu 層を形成する際に、In 層を形成するインジウムの再溶出を防止し得る Cu-In 積層膜の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく検討した結果、インジウムイオンと銅イオンとが混在しているめっき浴を用いてパルスめっきを施す際に、電位 V_{In} と電位 V_{Cu} との間に、電位 V_{In} で析出したインジウムが実質的に再溶出することなく、電位 V_{Cu} よりも析出速度は遅いものの銅が析出し得る領域が存在すること、及びクエン酸化合物を添加しためっき浴で

はこの領域が、クエン酸化合物を添加しなかっためっき浴に比較して広いことを知った。このため、電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、一旦、インジウムが実質的に再溶出することなく銅が析出し得る電位とした後、電位 V_{Cu} とすることによって、電位 V_{In} で形成した In 層のインジウムの再溶出を防止して Cu 層を形成できることを見出し、本発明に到達した。

【0006】すなわち、本発明は、めっき対象物の被めっき面に、 Cu 層と In 層とが交互に形成されて成る $Cu-In$ 積層膜を電解めっきによって製造する際に、該めっき対象物に電解めっきを施すめっき浴として、インジウムイオンを供給するインジウム化合物、銅イオンを供給する銅化合物及びクエン酸化合物が配合され、且つ実質的にインジウムから成る In 層を形成し得る量のインジウム化合物が配合されているめっき浴を用い、前記めっき対象物に、前記インジウムイオンが還元して析出する電位 V_{In} と、銅イオンが還元して析出する電位 V_{Cu} とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを施し、前記電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、前記被めっき面に析出したインジウムが溶出することなく銅が析出し得る電位に一旦保持した後、電位 V_{Cu} に移行することを特徴とする $Cu-In$ 積層膜の製造方法にある。かかる本発明において、めっき対象物に対する電位 V_{In} と電位 V_{Cu} とのパルス状の印加を、被めっき面に二層以上の Cu 層と In 層とが形成されるように二回以上繰り返すことによって、一つのめっき浴を用いて二層以上の Cu 層と In 層とが形成された $Cu-In$ 積層膜を形成できる。また、めっき対象物に対する電位 V_{In} 及び／又は電位 V_{Cu} の印加時間を、被めっき面に形成された複数層の Cu 層と In 層との両層又は一方の層の層厚が一方方向に傾斜して形成されるように調整することによって、傾斜組成の $Cu-In$ 積層膜を形成できる。

【0007】本発明によれば、電位 V_{In} で In 層を形成した後、電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、一旦、インジウムが実質的に再溶出することなく銅が析出し得る電位とすることによって、電位 V_{In} で形成した In 層を薄膜状の Cu 層で覆うことができる。この様に、薄膜状の Cu 層で覆われた In 層は、めっき浴から隔離されるため、電位 V_{Cu} に移行しても、 In 層のインジウムの再溶出を防止して Cu 層を形成できる。その結果、一つのめっき浴を用いて、連続層の In 層と Cu 層とが積層されて成る $Cu-In$ 積層膜を形成できる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明においては、めっき浴として、インジウムイオンを供給するインジウム化合物、銅イオンを供給する銅化合物及びクエン酸化合物が配合され、且つ実質的にインジウムから成る In 層が形成される量のインジウム化合物が配合されているめっき浴を用いることが大切である。図 1 に各種めっき浴についての電流電位曲線を示す。図 1 において、横軸は陰極電位を示

し、縦軸は電流密度を示す。図 1 に示す曲線 10 が本発明で用いるめっき浴であり、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸インジウム九水和物 [$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$]、クエン酸ナトリウム二水和物 [$C_6H_4(OH)(CO_2Na)_3 \cdot 2H_2O$] 及び硫酸銅五水和物 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) が添加されている。かかる曲線 10 に係るめっき浴に対して、曲線 12 のめっき浴には、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)、硫酸インジウム九水和物 [$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] 及びクエン酸ナトリウム二水和物 [$C_6H_4(OH)(CO_2Na)_3 \cdot 2H_2O$] が添加され、曲線 14 のめっき浴には、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 及び硫酸インジウム九水和物 [$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] が添加されている。尚、曲線 16 の浴には、クエン酸ナトリウム二水和物 [$C_6H_4(OH)(CO_2Na)_3 \cdot 2H_2O$] のみが添加され、曲線 18 の浴には、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) のみが添加されている。

【0009】図 1 の曲線 12 と曲線 14 との比較から、クエン酸化合物を添加することによって、インジウムの限界電流密度が大幅に増加することが判る。また、曲線 10 から明らかな様に、本発明で用いるめっき浴では、 $-0.7V$ 近傍よりも正側の領域では銅が析出し、 $-0.7V$ 近傍よりも負側の領域ではインジウムが析出する。この様に、インジウムが析出する領域でも、インジウムの析出と同時に銅も析出するが、めっき浴中のインジウムイオンを銅イオンよりも高濃度とすることによって実質的にインジウムから成る In 層を形成できる。このため、本発明で用いるめっき浴としては、 $-0.7V$ 近傍よりも負側のインジウムが析出する領域において、実質的にインジウムから成る In 層を形成し得る量のインジウム化合物が配合されていることが必要である。図 1 に示す曲線 10 のめっき浴では、硫酸インジウム九水和物 [$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] 100 重量部に対する硫酸銅五水和物 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) は、3.6～14.3 重量部である。

【0010】ところで、図 1 に示す曲線 10 のめっき浴を用い、 $-0.7V$ 近傍よりも負側でインジウムが工業的析出速度で析出する電位 V_{In} で In 層を形成した後、 $-0.7V$ 近傍よりも正側で銅が工業的析出速度で析出する電位 V_{Cu} に移行して Cu 層を形成する際に、 In 層からインジウムが溶出し、 In 層が不連続層となる場合がある。このことを図 2 の電流電位曲線によって説明する。図 2 において、横軸は陰極電位を示し、縦軸は電流の流れる方向と電流密度とを示す。図 2 から明らかな様に、インジウムイオンが存在するめっき浴を用い、陰極電位を $-1.5V$ 近傍から徐々に正側に変化させると、 $-0.7V$ よりも負側では、陰極にインジウムが析出する還元電流が流れる。一方、陰極電位を $-0.7V$ よりも正側に変化させると、陰極にインジウムが析出する際に流れる還元電流と逆方向の電流が流れ、析出したインジウムが再溶出する。但し、図 2 に示すめっき浴では、インジウムが析出も溶出もしない領域が $-0.7V$ 近傍

に存在し、特に硫酸インジウムとクエン酸化合物を配合しためっき浴では、スルファミン酸インジウムを配合しためっき浴に比較して、インジウムが析出も溶出もしない領域が広い。

【0011】図1に示す曲線10のめっき浴においては、 -0.7V 近傍の陰極電位では、銅が析出する領域である。このため、図3(a)に示す様に、電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、 -0.7V 近傍の電位(V_o)に一旦保持した後、電位 V_{Cu} に移行することによって、電位 V_{In} で析出したインジウムから成るIn層からのインジウムの溶出を防止しつつCu層を形成できる。つまり、 -0.7V 近傍の電位(V_o)で一旦保持することによって、電位 V_{In} で形成されたIn層が、銅から成る薄膜状の保護層によって覆われ、In層はめっき浴から実質的に隔離される。このため、電位 V_{Cu} に移行しても、In層のインジウムの再溶出を防止してCu層を形成できる。これに対し、図3(b)に示す如く、電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、 -0.7V 近傍の電位(V_o)の領域を極めて短時間で通過した場合は、電位 V_{In} で形成されたIn層が、銅から成る薄膜状の保護層によって十分に覆われておらずめっき浴と直接接触する。このため、In層がCu層で十分に覆われるまでインジウムは再溶出する。尚、電位 V_{In} で形成されたIn層に、銅から成る薄膜状の保護層を形成する -0.7V 近傍の電位(V_o)を、以下、保護層形成電位(V_o)と称することがある。

【0012】かかる図3(a)に示す波形で電位 V_{In} と電位 V_{Cu} とを交互にパルス状に印加するパルスめっきを施すことによって、めっき対象物の被めっき面にIn層とCu層とが形成されたCu-In積層膜を形成できる。その際に、電位 V_{In} に印加する印加時間と電位 V_{Cu} に印加する印加時間を調整することによって、In層とCu層との層厚を調整できる。また、電位 V_{In} 及び/又は電位 V_{Cu} の印加時間を調整することによって、被めっき面に形成された複数層のCu層とIn層との両層又は一方の層の層厚が一方方向に傾斜した傾斜Cu-In積層膜を形成できる。

【0013】以上、説明してきた本発明によって形成したCu-In積層膜は、図9に示すpn接合の光吸収層を有する化合物半導体太陽電池を製造する際に、従来、蒸着によって形成しているIn層とCu層とのCu-In積層膜に用いることができる。また、Cu-In積層膜のIn層は室温下で極めて軟らかい金属であるため、図4に示す様に、半導体装置等を組み立てる際に、常温仮止め材に使用できる。図4では、図4(a)に示す実装基板20の接続部22、22に、常温仮止め材としてのCu-In積層膜が用いられている。かかるCu-In*

*n積層膜によって形成された接続部22に、図4(b)に示す様に、室温下で半導体素子24の電極端子26を押し付けることによって、Cu-In積層膜のIn層が変形して半導体素子24を仮止めできる。次いで、実装基板20の接続部22、22に半導体素子24が仮止めされた状態で加熱処理を施し、Cu-In積層膜を溶融することによって、図4(c)に示す様に、ろう材28として半導体素子24の電極端子26をろう付けすることができる。尚、図4においては、実装基板20の接続部22にCu-In積層膜を形成したが、半導体素子24の電極端子26側にCu-In積層膜を形成してもよい。

【0014】

【実施例】本発明を実施例によって更に詳細に説明する。本実施例では図5に示すめっき装置を用いた。図5において、めっき槽30内のめっき浴32には、陽極CE及びめっき対象物WEに接続された陰極WE₁及び参照電極REが挿入されている。参照電極RE用の陰極WE₂は、陰極WE₁と同様に、めっき対象物WEに接続されている。かかる陽極CE、陰極WE₁、WE₂及び参照電極REは、電圧源34に接続されており、電圧源34から電圧が供給される。この電圧源34からは、電源制御用コンピュータ36によって制御されるプログラブル電源37から発せられる制御信号に基づいて所定の電圧を陽極CE及び陰極WE₁に供給する。かかる電圧は、参照電極REと陰極WE₂との間の電位差に基づいて制御される。また、陽極CEと陰極WE₁との間に流れた電流は、デジタルマルチメータ38にモニタされ、モニタされた電流値は電源制御用コンピュータ36にフィードバックされる。かかる電流値は、陰極WE₁に接続されためっき対象物WEの被めっき面に形成されためっき皮膜の厚さに略比例するため、電源制御用コンピュータ36は、デジタルマルチメータ38にモニタされた電流値に基づいてプログラブル電源37を制御する。

【0015】実施例1

図5に示すめっき槽30のめっき浴として、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4) 10g/リットル、硫酸インジウム九水和物 $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 140g/リットル、クエン酸ナトリウム二水和物 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{Na})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 90g/リットル及び硫酸銅五水和物($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 5g/リットルが添加されためっき浴を用いた。また、陰極WE₁には、めっき対象物WEとしてステンレス板を接続し、図3(a)に示す波形のパルスめっきを行った。この際の電位 V_{In} 、電位 V_{Cu} 及び保護電位(V_o)の各々の電位は、図5に示す参照電極REと陰極WE₂との間の電位差に基づいて制御され、各電位及び保持時間は下記の通りであった。

電位 V_{In} ; -0.90V 、保持時間(T_{In}) ; 3.5 sec
 電位 V_{Cu} ; -0.55V 、保持時間(T_{Cu}) ; 330 sec
 保護電位(V_o) ; -0.70V 、保持時間(T_o) ; 30 sec

かかるパルスめっきを施してめっき対象物であるステンレス板の被めっき面に形成したCu—I n積層膜の横断面形状についての光学顕微鏡写真の模写図を図6 (a) に示し、その拡大写真の模写図を図6 (b) に示す。図中の白層がI n層であり、黒層がCu層である。図6

(a) (b) から明らかな様に、形成されたI n層は連続層である。

【0016】比較例

実施例1において、図3 (b) に示すパルスめっき、すなわち電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、保護電位 (V_o) で一旦保持することなく移行した他は実施例1と同様に、めっき対象物であるステンレス板の被めっき面にCu—I n積層膜を形成した。このCu—I n積層膜の横断面形状についての光学顕微鏡写真の模写図を図7に示す。図7においても、白層がI n層であり、黒層がCu層である。図7から明らかな様に、I n層が所々で断層している。図3 (b) に示す波形のパルスめっきでは、電位 V_{In} から電位 V_{Cu} に移行する際に、保護電位 (V_o) の領域を極めて短時間で通過し、銅から成る薄膜状の保護層で覆われずめっき浴に直接接触する状態のI n層に電位 V_{Cu} が印加される。このため、I n層がCu層で覆われるまでインジウムは再溶出し、I n層に断層が形成されるものと考えられる。

【0017】実施例2

図5に示すめっき槽30のめっき浴として、硫酸ナトリウム (Na_2SO_4) 10 g/リットル、硫酸インジウム九水和物 [$In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$] 140 g/リットル、クエン酸ナトリウム二水和物 [$C_6H_4(OH)(CO_2Na)_3 \cdot 2H_2O$] 90 g/リットル及び硫酸銅五水和物 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 20 g/リットルが添加されためっき浴を用いた。また、陰極 WE_1 には、めっき対象物 WE としてステンレス板を接続し、図3 (a) に示す波形のパルスめっきを行った。この際の電位 V_{In} 、電位 V_{Cu} 及び保護電位 (V_o) の各々の電位は、図5に示す参照電極 RE と陰極 WE_2 との間の電位差に基づいて制御され、各電位及び保持時間は下記の通りであった。

電位 V_{In} ; -1.2 V

電位 V_{Cu} ; -0.6 V

保護電位 (V_o) ; -0.70 V、保持時間 (T_o) ; 30 sec

ここで、電位 V_{In} の保持時間 (T_{In}) 及び電位 V_{Cu} の保

持時間 (T_{Cu}) を、図8 (a) に示す様に、保持時間 (T_{In}) を経時に伴って次第に長くし、保持時間 (T_{Cu}) を経時に伴って次第に短くすることによって、図8 (b) に示すCu—I n積層膜が形成される。図8 (b) に示すCu—I n積層膜は、I n層の厚さが次第に厚くなるに従ってCu層の厚さが次第に薄くなる傾斜膜である。

【0018】

【発明の効果】本発明によれば、一つのめっき浴で連続層のI n層とCu層とが交互に形成されたCu—I n積層膜を形成できる。このため、二つのめっき浴を用いてCu—I n積層膜を形成する場合に比較して、その製造コストの低減を図ることができ、化合物太陽電池の製造コストの低減を図ることも期待できる。更に、二層以上のI n層とCu層とが交互に積層されたCu—I n積層膜や複数層のCu層とI n層との両層又は一方の層の層厚が一方方向に傾斜して形成された傾斜膜を容易に形成でき、仮止め材等に应用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】各種めっき浴についての電流電位曲線を示す。

【図2】インジウムイオンが存在するめっき浴の電流電位曲線を示す。

【図3】パルスめっきの波形を示す。

【図4】本発明で得たCu—I n積層膜を仮止め材として用いる場合を説明する説明図を示す。

【図5】本発明のCu—I n積層膜を形成するためのめっき装置の概要を説明する説明図を示す。

【図6】本発明に係る製造方法で形成したCu—I n積層膜の断面形状を示す光学顕微鏡写真の模写図を示す。

【図7】図3 (b) に示す波形のパルスめっきによって形成したCu—I n積層膜の断面形状を示す光学顕微鏡写真の模写図を示す。

【図8】本発明に係る製造方法で形成したCu—I n積層膜の断面形状を示す光学顕微鏡写真の模写図を示す。

【図9】化合物半導体太陽電池の製造方法を説明するための工程図を示す。

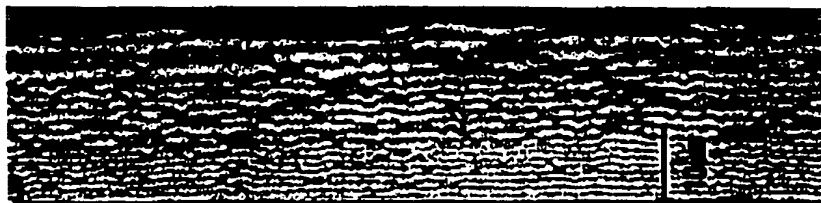
【符号の説明】

V_{In} インジウムイオンが還元して析出する電位

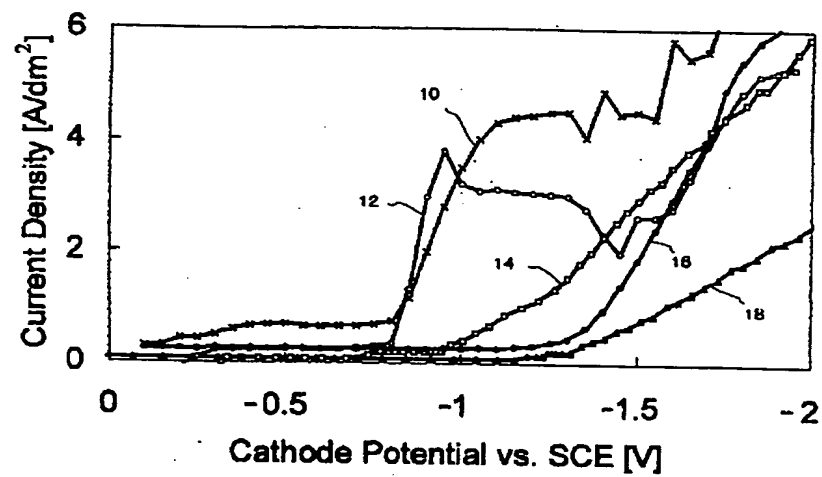
V_{Cu} 銅イオンが還元して析出する電位

V_o 保護電位 (インジウムが溶出することなく銅が析出し得る電位)

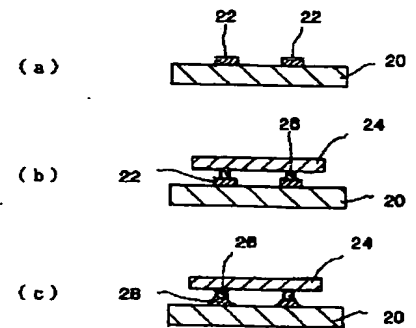
【図7】



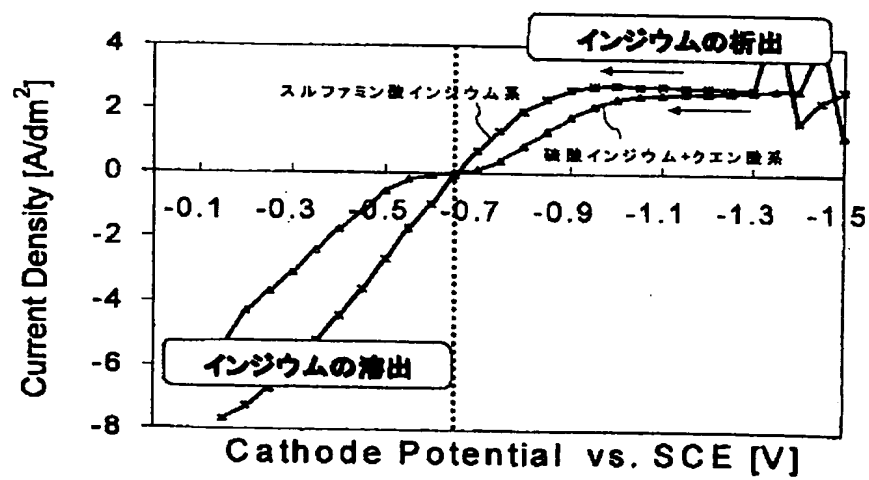
【図1】



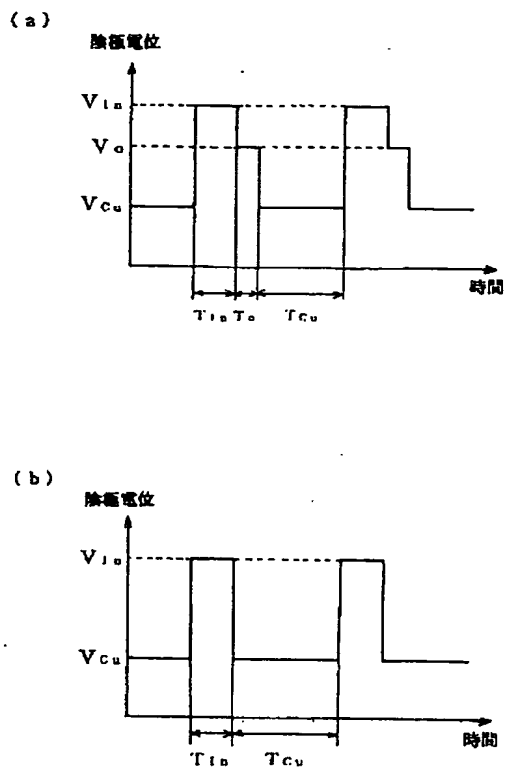
【図4】



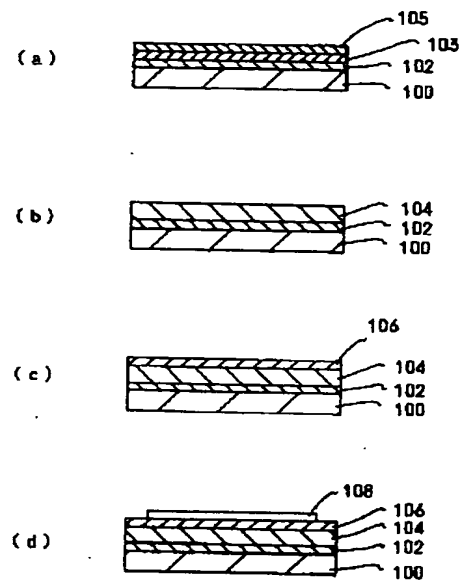
【図2】



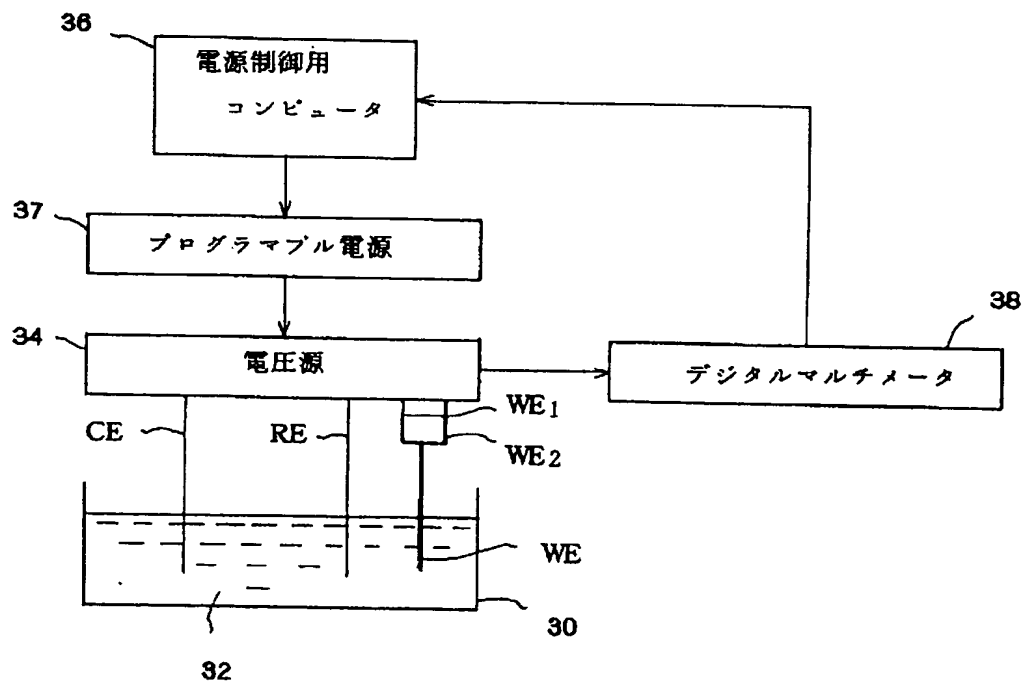
【図3】



【図9】

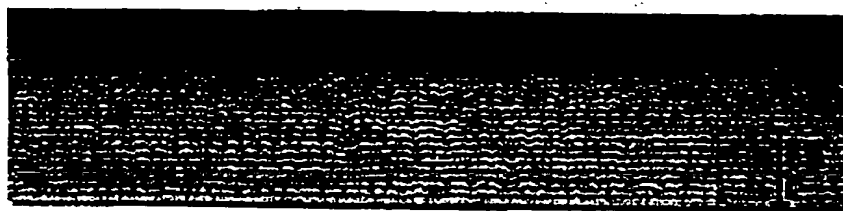


【図5】

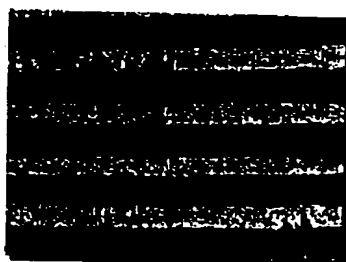


【図6】

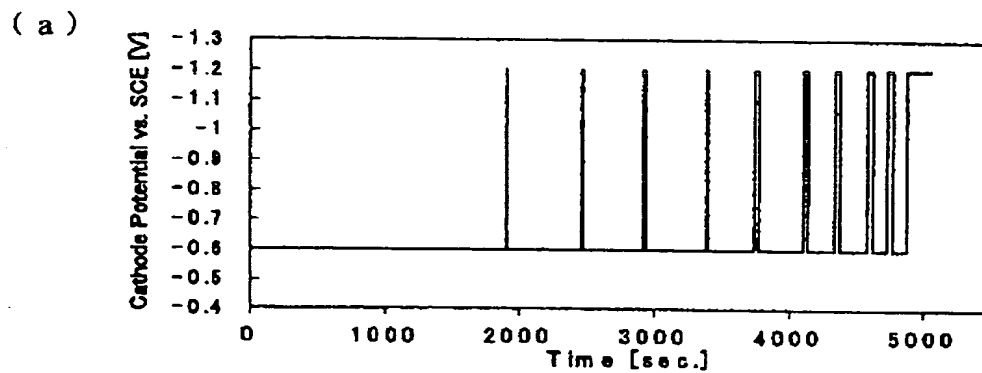
(a)



(b)



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 2 5 D 21/12

H 0 1 L 31/04

識別記号

F I

C 2 5 D 21/12

H 0 1 L 31/04

テーマコード(参考)

K

E

Fターム(参考) 4K023 AA19 AA30 BA06 CB05 DA07

4K024 AA01 AA09 AB04 AB15 AB19

BA04 BA15 BB27 CA01 CA07

CB05 CB24 GA16

5F051 AA07 BA14 FA02 FA06 GA03